

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-012907

(43)Date of publication of application : 15.01.2003

(51)Int.Cl.

C08L 67/02

C08J 5/18

C08K 5/53

C08L 77/00

(21)Application number : 2002-121060

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 23.04.2002

(72)Inventor : NAKAYAMA SEIJI
MATSUI YOSHINAO
HARA ATSUSHI
ITO MAKOTO
YOSHIDA HIDEKAZU

(30)Priority

Priority number : 2001126201

Priority date : 24.04.2001

Priority country : JP

(54) POLYESTER COMPOSITION AND MOLD MADE OF THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyester composition excellent in conserving flavor and stopping gas, excellent in thermal stability during the molding process, and causing less blemish on the dies.

SOLUTION: The composition comprises a polyester having ethylene terephthalate as the main repeating unit and a polyamide containing a metaxylene group, wherein the amount of phosphorus atoms (X) in the polyamide containing a metaxylene group should satisfy formula (1): $0 < X \leq 400$ ppm. It is preferred that the compound containing phosphorus atoms be of a specified structure.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-12907

(P2003-12907A)

(43) 公開日 平成15年1月15日 (2003.1.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 L 67/02		C 0 8 L 67/02	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18	C F D	C 0 8 J 5/18	C F D 4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/53		C 0 8 K 5/53	
C 0 8 L 77/00		C 0 8 L 77/00	

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2002-121060 (P2002-121060)	(71) 出願人	000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22) 出願日	平成14年4月23日 (2002.4.23)	(72) 発明者	中山 誠治 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
(31) 優先権主張番号	特願2001-126201 (P2001-126201)	(72) 発明者	松井 義直 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
(32) 優先日	平成13年4月24日 (2001.4.24)	(72) 発明者	原 厚 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステル組成物及びそれからなる成形体

(57) 【要約】

【課題】 香味保持性および／またはガスバリアー性に優れ、さらには成形時での熱安定性に優れ、金型汚れを発生させにくいポリエステル組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】 主たる繰り返し単位がエチレンテレフタレートであるポリエステルと、メタキシリレン基含有ポリアミドとからなる組成物であって、前記メタキシリレン基含有ポリアミド中のリン原子含有量 (X) が下記式1を満たすことを特徴とするポリエステル組成物。

$$0 < X \leq 400 \text{ ppm} \cdots (1)$$

前記のリン原子を含有する化合物は特定の構造であることがこのましい

(2)

1

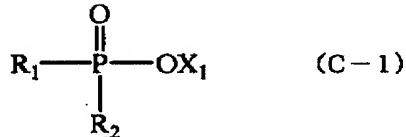
【特許請求の範囲】

【請求項1】 主たる繰り返し単位がエチレンアリレートであるポリエステル（A）と、メタキシリレン基含有ポリアミド（B）とからなるポリエステル組成物であって、前記メタキシリレン基含有ポリアミド（B）中のリン原子含有量（X）が下記式（式1）を満たすことを特徴とするポリエステル組成物。

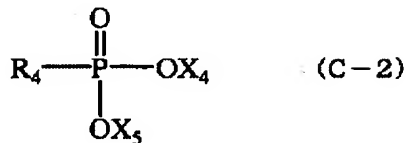
$$0 < X \leq 400 \text{ ppm} \cdots (\text{式1})$$

【請求項2】 前記のリン原子を含有する化合物が下記化学式（C-1）～（C-4）で表される化合物から選ばれた少なくとも1つであることを特徴とする請求項1記載のポリエステル組成物。

【化1】



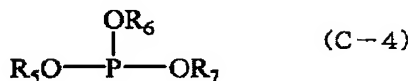
【化2】



【化3】



【化4】



（ただし、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_7$ は水素、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基またはアリールアルキル基、 $\text{X}_1 \sim \text{X}_5$ は水素、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アリールアルキル基またはアルカリ金属、あるいは各式中の $\text{X}_1 \sim \text{X}_5$ と $\text{R}_1 \sim \text{R}_7$ のうちそれぞれ1個は互いに連結して環構造を形成してもよい）

【請求項3】 ポリエステル（A）が主たる繰り返し単位がエチレンテレフタレートであることを特徴とする請求項1または2に記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項4】 290℃の温度で60分間熔融した時の環状エステル3量体の増加量が、0.50重量%以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項5】 前記の主たる繰り返し単位がエチレンアリレートであるポリエステル（A）が、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂からなる群から選ばれた少なくとも一種の樹脂0.1ppb～1000ppmを配合し

2

たポリエステルであることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のポリエステル組成物。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載のポリエステル組成物を成形してなることを特徴とする成形体。

【請求項7】 請求項6に記載の成形体が、中空成形体であることを特徴とする成形体。

【請求項8】 請求項6に記載の成形体が、シート状であることを特徴とする成形体。

【請求項9】 請求項8に記載のシート状物を少なくとも1方向に延伸してなることを特徴とする延伸フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、飲料用ボトルをはじめとする中空成形容器、フィルム、シートなどの成形体の素材として好適に用いられるポリエステル組成物およびそれからなる香味保持性（フレーバー性）、透明性に優れた成形体に関するものである。また、中空成形体を成形する際の熱安定性が良好で、金型汚れが少ないポリエステル組成物を与える。特に本発明のポリエステル組成物から得られた成形体は、香味保持性および／またはガスバリア性に優れており、また耐熱寸法安定性に優れた中空成形体や成形後の寸法安定性に優れたシート状物および延伸フィルムを与える。

【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレート（以下、PETと略称することがある）などのポリエステルは、機械的性質及び化学的性質が共に優れているため、工業的価値が高く、繊維、フィルム、シート、ボトルなどとして広く使用されている。

【0003】調味料、油、飲料、化粧品、洗剤などの容器の素材としては、充填内容物の種類およびその使用目的に応じて種々の樹脂が採用されている。

【0004】これらのうちでポリエステルは機械的強度、耐熱性、透明性およびガスバリア性に優れているので、特にジュース、清涼飲料、炭酸飲料など飲料充填用容器等の成形体の素材として最適である。

【0005】このようなポリエステルは、例えば、射出成形機械などの成形機に供給して中空成形体用プリフォームを成形し、このプリフォームを所定形状の金型に挿入し延伸ブロー成形した後ボトルの胴部を熱処理（ヒートセット）して中空成形容器に成形され、さらには必要に応じてボトルの口栓部を熱処理（口栓部結晶化）させるのが一般的である。

【0006】しかしながら、PETは、熔融重縮合時の副生物としてアセトアルデヒド（以下、AAと略称することがある）を含有する。また、PETは、中空成形体等の成形体を熱成形する際に熱分解によりアセトアルデヒドを生成し、得られた成形体の材質中のアセトアルデヒド含有量が多くなり、中空成形体等に充填された飲料

(3)

3

等の風味や臭いに影響を及ぼす。

【0007】したがって、従来よりポリエステル成形体中のアセトアルデヒド含有量を低減させるために種々の方策が採られてきた。一般的には、熔融重縮合したポリエステルを固相重合することによってAA含有量を低下させる方法、融点がより低い共重合ポリエステルを使用して成形時のAA生成を低下させる方法、熱成形時における成形温度を可及的に低くする方法および熱成形時におけるせん断応力を可及的に小さくする方法等がとられている。

【0008】近年、ポリエチレンテレフタレートを中心とするポリエステル製容器は、ミネラルウオータやウロン茶等の低フレーバー飲料用の容器として使用されるようになってきた。このような飲料の場合は、一般にこれらの飲料を熱充填したりまたは充填後加熱して殺菌されるが、前記の方法によるポリエステル成形体材質中のAA含有量低減だけでは、これらの容器内容物の風味や臭いが改善されないことがわかってきた。

【0009】また、例えば、ポリエステル樹脂100重量部に対して、メタキシレン基含有ポリアミド樹脂0.05重量部以上、1重量部未満を添加したポリエステル組成物を用いる方法（特公平6-6662号公報）や、熱可塑性ポリエステルに、末端アミノ基濃度のある範囲に規制した特定のポリアミドを含有させたポリエステル組成物からなるポリエステル製容器（特公平4-71425号公報）が提案されているが、ミネラルウオータ等の低フレーバー飲料用の容器の材料としては不十分な場合があることが判ってきた。

【0010】一方、PETを主体とするポリエステル成形体は前記のとおりガスバリア性に優れているが、ビタミンC等のように酸素に非常に敏感な化合物を含有する内容物用の中空成形体等としては不満足である。

【0011】このような問題点を解決するために、例えば、我々は、ポリエステル樹脂100重量部に対して、メタキシレン基含有ポリアミド樹脂1~100重量部を含有させたポリエステル中空成形体（特公平4-54702号公報）を提案した。しかしながら、このようなポリエステル組成物を用いて耐熱性中空成形体を製造する際にメタキシレン基含有ポリアミドの熱劣化による焼けすじ、未溶融物が発生し、中空成形体の外観を損ねるという問題があった。また、得られた中空成形体の透明性が不十分であるという問題点もあった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記の従来技術の問題点を解決することにより、成型時のアセトアルデヒド等の発生量が少なくかつ透明であり、さらには香味保持性および／またはガスバリア性に優れ、加えて成形時の熱安定性に優れ、金型汚れを発生させにくいポリエステル組成物を提供することを目的とする。

【0013】

4

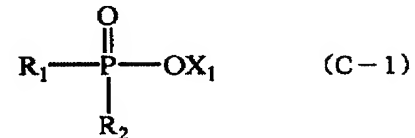
【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明のポリエステル組成物は、主たる繰返し単位がエチレンアリレートであるポリエステル（A）と、メタキシレン基含有ポリアミド（B）とからなるポリエステル組成物であって、前記メタキシレン基含有ポリアミド（B）中のリン原子含有量（X）が下記（式1）を満たすことを特徴とするポリエステル組成物である。

$0 < X \leq 400 \text{ ppm} \cdots (\text{式} 1)$

10 この場合において、前記のリン原子を含有する化合物が下記化学式（C-1）～（C-4）で表される化合物から選ばれた少なくとも1つであるポリエステル組成物である。

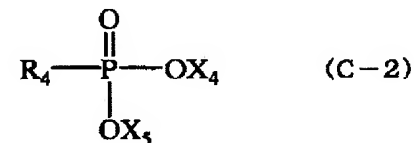
【0014】

【化5】



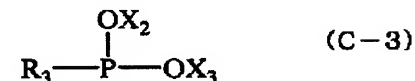
20 【0015】

【化6】



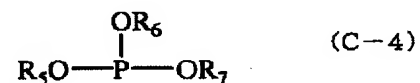
【0016】

【化7】



30 【0017】

【化8】



40 【0018】（ただし、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_7$ は水素、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基またはアリールアルキル基、 $\text{X}_1 \sim \text{X}_5$ は水素、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アリールアルキル基アルカリ金属、あるいは各式中の $\text{X}_1 \sim \text{X}_5$ と $\text{R}_1 \sim \text{R}_7$ のうちそれぞれ1個は互いに連結して環構造を形成してもよい）

【0019】ポリエステル（A）は、主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートであることが出来る。

50 【0020】この場合において、前記の主たる繰返し単位がエチレンアリレートであるポリエステル（A）を290℃の温度で60分間溶融した時の環状エステル3量体の増加量が、0.50重量%以下であることができる。

(4)

5

【0021】この場合において、前記の主たる繰り返し単位がエチレンアリレートであるポリエステル(A)が、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂からなる群から選ばれた少なくとも一種の樹脂0.1ppb~1000ppmを配合したポリエステルであることができる。

【0022】この場合において、本発明の成形体は、上記のいずれかに記載のポリエステル組成物を成形してなることを特徴とする成形体である。

【0023】この場合において、成形体が、中空成形体であることができる。この場合において、成形体が、シート状物であることができる。この場合において、成形体が、シート状物を少なくとも1方向に延伸してなる延伸フィルムであることができる。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明のポリエステル組成物およびそれからなる成形体の実施の形態を具体的に説明する。まず、本発明のポリエステル組成物は、主たる繰り返し単位がポリエチレンアリレートであるポリエステル(A)とメタキシリレン基含有ポリアミド(B)からなる組成物である。組成物としては、ポリエステル(A)とポリアミド(B)の個々のチップが混合されたドライブレンド物であっても、ポリエステル(A)とポリアミド(B)が熔融混合されたブレンド体であっても良い。また、ブレンド体としては、チップ形状であっても中空成形体やシート状物、フィルム等の成形体であっても良く、その形状を問わないものである。

【0025】本発明に用いられるポリエステル(A)は、主たる繰り返し単位がエチレンアリレートであるポリエステルである。ポリエチレンアリレートの中でも、ポリエチレンテレフタレートおよびポリエチレン2,6-ナフタレートが好ましい。より好ましくはエチレンテレフタレート単位もしくはエチレン2,6-ナフタレート単位を85モル%以上含む線状ポリエステルであり、さらに好ましくは90モル%以上、特に好ましくは95%以上含む線状ポリエステルである。以下、ポリエステル(A)がポリエチレンテレフタレートの場合を中心に説明する。

【0026】前記ポリエステルが共重合体である場合に使用される共重合成分としてのジカルボン酸としては、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸(ポリエステル(A)がポリエチレン2,6-ナフタレートの場合はテレフタル酸)、ジフェニール-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びその機能的誘導体、p-オキシ安息香酸、オキシカプロン酸等のオキシ酸及びその機能的誘導体、アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、グルタル酸等の脂肪族ジカルボン酸及びその機能的誘導体、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸及びその機

6

能的誘導体などが挙げられる。

【0027】前記ポリエステルが共重合体である場合に使用される共重合成分としてのグリコールとしては、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、シクロヘキサンジメタノール等の脂環族グリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールAのアルキレンオキシサイド付加物等の芳香族グリコールなどが挙げられる。

10 【0028】さらに、前記ポリエステルが共重合体である場合に使用される共重合成分としての多官能化合物としては、酸成分として、トリメリット酸、ピロメリット酸等を挙げることができ、グリコール成分としてグリセリン、ペンタエリスリトールを挙げることができる。以上の共重合成分の使用量は、ポリエステルが実質的に線状を維持する程度でなければならない。また、単官能化合物、例えば安息香酸、ナフトエ酸等を共重合させてもよい。

20 【0029】前記のポリエステルは、テレフタル酸とエチレングリコールおよび必要により上記共重合成分を直接反応させて水を留去しエステル化した後、重縮合触媒としてSb化合物、Ge化合物、Ti化合物またはAl化合物から選ばれた1種またはそれ以上の化合物を用いて減圧下に重縮合を行う直接エステル化法、またはテレフタル酸ジメチルとエチレングリコールおよび必要により上記共重合成分をエステル交換触媒の存在下で反応させてメチルアルコールを留去しエステル交換させた後、重縮合触媒としてSb化合物、Ge化合物、Ti化合物またはAl化合物から選ばれた1種またはそれ以上の化合物を用いて主として減圧下に重縮合を行うエステル交換法により製造される。さらにポリエステルの極限粘度を増大させ、アセトアルデヒド含有量を低下させるために固相重合を行ってもよい。

30 【0030】前記のエステル化反応、エステル交換反応、熔融重縮合反応および固相重合反応は、回分式反応装置で行っても良いしまた連続式反応装置で行っても良い。これらいずれの方式においても、熔融重縮合反応は1段階で行っても良いし、また多段階に分けて行っても良い。固相重合反応は、熔融重縮合反応と同様、回分式装置や連続式装置で行うことができる。熔融重縮合と固相重合は連続で行っても良いし、分割して行ってもよい。

40 【0031】本発明に用いられるポリエステル(A)の製造に使用されるSb化合物としては、三酸化アンチモン、酢酸アンチモン、酒石酸アンチモン、酒石酸アンチモンカリ、オキシ塩化アンチモン、アンチモングリコレート、五酸化アンチモン、トリフェニルアンチモン等が挙げられる。Sb化合物は、生成ポリマー中のSb残存量として50~250ppmの範囲になるように添加する。

50

(5)

7

【0032】本発明に用いられるポリエステル(A)の製造に使用されるGe化合物としては、無定形二酸化ゲルマニウム、結晶性二酸化ゲルマニウム、塩化ゲルマニウム、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトラ-n-ブトキシド、亜リン酸ゲルマニウム等が挙げられる。Ge化合物を使用する場合、その使用量はポリエステル中のGe残存量として5~150ppm、好ましくは10~100ppm、更に好ましくは15~70ppmである。

【0033】本発明に用いられるポリエステル(A)の製造に使用されるTi化合物としては、テトラエチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-n-プロピルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネート等のテトラアルキルチタネートおよびそれらの部分加水分解物、珪酸チタニル、珪酸チタニルアンモニウム、珪酸チタニルナトリウム、珪酸チタニルカリウム、珪酸チタニルカルシウム、珪酸チタニルストロンチウム等の珪酸チタニル化合物、トリメリット酸チタン、硫酸チタン、塩化チタン等が挙げられる。Ti化合物は、生成ポリマー中のTi残存量として0.1~10ppmの範囲になるように添加する。

【0034】また、本発明に用いられるポリエステル(A)の製造に使用されるAl化合物としては、蟻酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、プロピオン酸アルミニウム、珪酸アルミニウム等のカルボン酸塩、酸化物、水酸化アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム、炭酸アルミニウム等の無機酸塩、アルミニウムメトキシド、アルミニウムエトキシド等のアルミニウムアルコキシド、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムアセチルアセトネート等とのアルミニウムキレート化合物、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム等の有機アルミニウム化合物およびこれらの部分加水分解物等があげられる。これらのうち酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム、およびアルミニウムアセチルアセトネートが特に好ましい。Al化合物は、生成ポリマー中のAl残存量として5~200ppmの範囲になるように添加する。

【0035】また、本発明に用いられるポリエステル(A)の製造において、アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物を併用してもよい。アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物は、これら元素の酢酸塩等のカルボン酸塩、アルコキシド等があげられ、粉体、水溶液、エチレングリコール溶液等として反応系に添加される。アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物は、生成ポリマー中のこれらの元素の残存量として1~50ppmの範囲になるように添加する。

【0036】前記の触媒化合物は、前記のポリエステル生成反応工程の任意の段階で添加することができる。また、安定剤として種々のリン化合物を使用することがで

8

きる。本発明で使用されるリン化合物としては、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸およびそれらの誘導体等が挙げられる。具体例としてはリン酸、リン酸トリメチルエステル、リン酸トリエチルエステル、リン酸トリブチルエステル、リン酸トリフェニールエステル、リン酸モノメチルエステル、リン酸ジメチルエステル、リン酸モノブチルエステル、リン酸ジブチルエステル、亜リン酸、亜リン酸トリメチルエステル、亜リン酸トリエチルエステル、亜リン酸トリブチルエステル、メチルホスホン酸、メチルホスホン酸ジメチルエステル、エチルホスホン酸ジメチルエステル、フェニールホスホン酸ジメチルエステル、フェニールホスホン酸ジエチルエステル、フェニールホスホン酸ジフェニールエステル等であり、これらは単独で使用してもよく、また2種以上を併用してもよい。リン化合物は、生成ポリマー中のリン残存量として5~100ppmの範囲になるように前記のポリエステル生成反応工程の任意の段階で添加する。

【0037】本発明に用いられるポリエステル(A)の極限粘度は、ポリエチレンテレフタレートの場合、好ましくは0.55~1.50デシリットル/グラム、下限はより好ましくは0.58デシリットル/グラム、さらに好ましくは0.60デシリットル/グラム、上限はより好ましくは1.10デシリットル/グラム、さらに好ましくは0.90デシリットル/グラムの範囲である。極限粘度が0.55デシリットル/グラム未満では、得られた成形体等の機械的特性が悪いことがある。また1.50デシリットル/グラムを越える場合は、成型機等による熔融時に樹脂温度が高くなって熱分解が激しくなることがあり、保香性に影響を及ぼす遊離の低分子量化合物が増加したり、成形体が黄色に着色する等の問題が起こることがある。なお、ポリエステル(A)がポリエチレン2,6-ナフタレートの場合は上記より0.2デシリットル/グラム少ないものが好ましい。

【0038】本発明に用いられるポリエステル(A)のチップの形状は、シリンダー型、角型、球状または扁平な板状等の何れでもよい。その平均粒径は通常1.3~5mm、好ましくは1.5~4.5mm、さらに好ましくは1.6~4.0mmの範囲である。例えば、シリンダー型の場合は、長さは1.3~4mm、径は1.3~4mm程度であるのが実用的である。球状粒子の場合は、最大粒子径が平均粒子径の1.1~2.0倍、最小粒子径が平均粒子径の0.7倍以上であるのが実用的である。また、チップの重量は10~30mg/個の範囲が実用的である。

【0039】本発明に用いられるポリエステル(A)の密度は、1.33~1.43g/cm³、好ましくは1.37~1.42g/cm³の範囲である。

【0040】一般的にポリエステルは、製造工程中で発生する、共重合成成分及び該共重合成成分含量がポリエステルのチップと同一のファインをかなりの量含んでいる。

(6)

9

このようなファインはポリエステル結晶化を促進させる性質を持っており、多量に存在する場合には、このようなファインを含むポリエステル組成物から成形した成形体の透明性が非常に悪くなったり、またボトルの場合には、ボトル口栓部結晶化時の収縮量が規定値の範囲内に収まらずキャップで密栓できなくなるという問題が生じる。

【0041】したがって、本発明に用いられるポリエステル(A)中のファインの含有量は500ppm以下、好ましくは300ppm以下が望ましい。含有量が500ppmを超える場合は、結晶化速度が早くなり、例えば、中空成形容器の口栓部の結晶化が過大となり、このため口栓部の収縮量が規定値の範囲内に収まらず、口栓部のキャッピング不良となり、内容物の漏れが生じたり、また中空成形用予備成形体が白化し、このため正常な延伸が不可能となる場合がある。

【0042】また、本発明に用いられるメタキシリレン基含有ポリアミド(B)は、メタキシリレンジアミン、もしくはメタキシリレンジアミンと全量の30%以下のパラキシリレンジアミンを含む混合キシリレンジアミンとジカルボン酸とから生成された構成単位を分子鎖中に少なくとも70モル%以上、さらに好ましくは75モル%以上、特に好ましくは80モル%以上含有したポリアミド樹脂である。

【0043】共重合成分としてのジカルボン酸としては、アジピン酸、セバシン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、ウンデカン酸、ウンデカジオン酸、ドデカンジオン酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、キシリレンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸類が使用できる。

【0044】また、共重合成分としてのジアミン成分としては、エチレンジアミン、1-メチルエチレンジアミン、1,3-プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン類、シクロヘキサンジアミン、ビス-(4,4'-アミノヘキシル)メタン等の脂環式ジアミン類、パラ-ビス-(2-アミノエチル)ベンゼンのような芳香族ジアミン類が使用できる。これらのジカルボン酸やジアミンは、1種もしくは2種以上を任意の割合で組み合わせても使用できる。

【0045】前記、ジアミン及び、ジカルボン酸以外にも、ε-カプロラクタムやラウロラクタム等のラクタム類、アミノカプロン酸、アミノウンデカン酸等のアミノカルボン酸類、パラ-アミノメチル安息香酸のような芳

10

香族アミノカルボン酸等も共重合成分として使用できる。とりわけ、ε-カプロラクタムの使用が望ましい。

【0046】これら重合体の例としてはポリメタキシリレンジアミド、ポリメタキシリレンセバカミド、ポリメタキシリレンスベラミド等のような単体重合体、及びメタキシリレンジアミン/アジピン酸/イソフタル酸共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンジアミド共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンピペラミド共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンアゼラミド共重合体等が挙げられる。

【0047】前記のメタキシリレン基含有ポリアミドは、ジアミンとジカルボン酸から生成するアミノカルボン酸塩の水溶液を加圧下および常圧下に加熱し、水および重縮合反応で生ずる水を除去しながら熔融状態で重縮合させる方法、あるいはジアミンとジカルボン酸を加熱し、熔融状態で常圧下に直接反応させて重縮合させる方法等により製造することができる。また、これらの熔融重縮合反応により得られた前記ポリアミドのチップを固相重合することによって、さらに高粘度のメタキシリレン基含有ポリアミドを得ることができる。前記のメタキシリレン基含有ポリアミドの重縮合反応は、回分式反応装置で行っても良いしまた連続式反応装置で行っても良い。

【0048】通常、メタキシリレン基含有ポリアミド(B)の製造の際には、熱劣化によるゲル化を防止するため、リン系の安定剤を添加して重合することが多い。本発明に用いられるメタキシリレン基含有ポリアミド(B)中のリン原子含有量をXとすると、 $0 < X \leq 400$ ppmの範囲である。下限は好ましくは0.01ppmであり、より好ましくは0.1ppmであり、さらに好ましくは1ppmであり、特に好ましくは3ppmであり、最も好ましくは5ppmである。上限は好ましくは300ppmであり、更に好ましくは250ppmであり、特に好ましくは230ppmである。Xが0、すなわちリン原子が全く含まれていないと、ポリエステル組成物を用いて耐熱性中空成形体を製造する際に焼けすじ、未溶解物が発生しやすく、また成形加工時の熱劣化も大きい。一方、Xが400ppmより多いと熱安定性は優れるものの、得られた中空成形体の透明性が悪くなることがある。特に、Sb系化合物を重合触媒、もしくは添加剤に用いたPETに添加した場合、金属Sbに由来すると思われる黒ずみが生じ、透明性が著しく悪くなることがある。

【0049】前記、メタキシリレン基含有ポリアミド(B)中のリン原子を含有する化合物としては、下記化学式(C-1)~(C-4)で表される化合物から選ばれる少なくとも1つを用いることが好ましい。

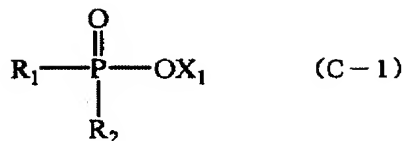
【0050】

【化9】

50

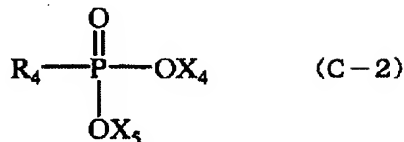
(7)

11



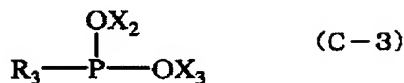
【0051】

【化10】



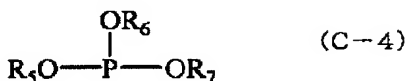
【0052】

【化11】



【0053】

【化12】

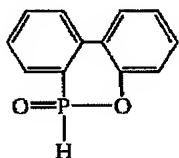


【0054】(ただし、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_7$ は水素、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基またはアリールアルキル基、 $\text{X}_1 \sim \text{X}_5$ は水素、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アリールアルキル基またはアルカリ金属、あるいは各式中の $\text{X}_1 \sim \text{X}_5$ と $\text{R}_1 \sim \text{R}_7$ のうちそれぞれ1個は互いに連結して環構造を形成してもよい)

【0055】化学式(C-1)で表されるホスフィン酸化合物としては、ジメチルホスフィン酸、フェニルメチルホスフィン酸、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム、次亜リン酸リチウム、次亜リン酸エチル、

【0056】

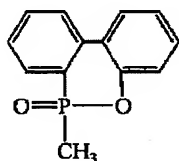
【化13】



または

【0057】

【化14】



の化合物およびこれらの加水分解物、ならびに上記ホス

12

フィン酸化合物の縮合物などがある。

【0058】化学式(C-2)で表される亜ホスホン酸化合物としては、フェニル亜ホスホン酸、フェニル亜ホスホン酸ナトリウム、フェニル亜ホスホン酸カリウム、フェニル亜ホスホン酸リチウム、フェニル亜ホスホン酸エチルなどがある。化学式(C-3)で表されるホスホン酸化合物としてはフェニルホスホン酸、エチルホスホン酸、フェニルホスホン酸ナトリウム、フェニルホスホン酸カリウム、フェニルホスホン酸リチウム、フェニルホスホン酸ジエチル、エチルホスホン酸ナトリウム、エチルホスホン酸カリウムなどがある。化学式(C-4)で表される亜リン酸化合物としては、亜リン酸、亜リン酸水素ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル、ピロ亜リン酸などがある。また、下記化学式(D)で表されるアルカリ金属含有化合物を添加すると、本発明のポリエステル組成物の熱安定性が更に向上する。

$$\text{Z}-\text{OR}_g \quad (\text{D})$$

(ただし、Zはアルカリ金属、 R_g は水素、アルキル

基、アリール基、シクロアルキル基、 $-\text{C}(\text{O})\text{C}\text{H}_3$ 、または $-\text{C}(\text{O})\text{OZ}'$ 、(Z' は水素、アルカリ金属))

【0059】化学式(D)で表されるアルカリ化合物としては、水酸化ナトリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムプロポキシド、ナトリウムブトキシド、カリウムメトキシド、リチウムメトキシド、酢酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、およびアルカリ土類金属を含むアルカリ土類化合物などが挙げられるが、いずれもこれらの化合物に限定されるものではない。

【0060】本発明に用いられるメタキシリレン基含有ポリアミド(B)中の全アルカリ金属の含有量(リン系安定剤に含まれるアルカリ金属原子の量と化学式(D)で表される化合物のアルカリ金属原子の量との合計量)が、同ポリアミド(B)中のリン原子の含有量の1.0~6.0倍モルであることが好ましい。下限はより好ましくは1.5、さらに好ましくは2.0、特に好ましくは2.3、最も好ましくは2.5倍モルであり、上限はより好ましくは、5.5倍モル、更に好ましくは5.0倍モルである。全アルカリ金属の含有量がリン原子含有量の1.0倍モルより少ないと、ゲル化が促進されやすくなる。一方、全アルカリ金属の含有量がリン原子含有量の6.0倍モルより多いと、重合速度が遅くなり、粘度も十分に上がらず、かつ特に減圧系ではかえってゲル化が促進され不経済である。

【0061】本発明で使用する前記化学式(C-1)~(C-4)、及び化学式(D)で表される化合物はそれぞれ単独で用いてもよいが、特に併用して用いる方が、ポリエステル組成物の熱安定性が向上するので好ましい。なお、前述の化合物の他に、従来公知の酸化防止

(8)

13

剤、紫外線吸収剤、耐候剤、艶消剤、滑剤、粘度安定剤などを中空成形体の香味保持性、ガスバリアー性、透明性を損なわない程度で併用してもよい。

【0062】本発明で用いられるメタキシリレン基含有ポリアミド(B)に前記、リン原子含有化合物を配合するには、ポリアミドの重合前の原料、重合中に添加するかあるいは該重合体に熔融混合してもよい。

【0063】本発明で用いられるメタキシリレン基含有ポリアミド(B)の三級窒素の含有量は好ましくは2.0モル%以下、より好ましくは1.5モル%以下、さらに好ましくは1.0モル%以下である。三級窒素の含有量が2.0モル%を超えるメタキシリレン基含有ポリアミド(B)を含むポリエステル組成物を用いて得た成形体は、ゲル化物による着色した異物状物を含み、また色も悪くなることがある。特に延伸成形して得た延伸フィルムや二軸延伸中空成形体では、ゲル状物の存在する箇所は正常に延伸されずに肉厚となって、厚み斑の原因となり、商品価値のない成形体が多くなる場合がある。

【0064】通常、ポリアミドは、原料であるジアミン化合物中に不純物としてイミノ化合物を含んでいたりと、ジアミン化合物が重合中に脱アンモニウム化したりすることによりイミノ化して、樹脂中にイミノ基を含む。さらに、このイミノ部分にカルボン酸が反応すると三級アミドとなる。このようなイミノ基や三級アミドの含有量は製造方法、原料中の不純物、重合系中の水分量などで大きく異なってくる。なお、本願で言う三級窒素とは、イミノ基に基づく窒素と三級アミドに基づく窒素の両者であり、三級窒素の含有量は、二級アミド(—NHCO—:通常の主鎖を構成するアミド)に基づく窒素に対するモル比(モル%)で表わした含有量である。下記のように、三級窒素の含有量は、NMR分光器を用いて求める。ポリアミド中にイミノ基が多い場合は、成形中にイミノ基部分とジカルボン酸末端が反応してゲル化物が発生する場合があり、ポリアミド中に三級アミドが多いとゲル化物が多くなる。

【0065】また、三級窒素の含有量の下限は、製造上の理由から0.001モル%であることが好ましく、より好ましくは0.01モル%、さらに好ましくは0.05モル%、特に好ましくは0.1モル%である。三級窒素の含有量が0.001モル%未満のメタキシリレン基含有ポリアミドを製造しようとする際には、高度に精製した原料を用いる、劣化防止剤を大量に必要とする、重合温度を低く保つ必要がある等の生産性に問題が起こることがある。

【0066】本発明に用いられるメタキシリレン基含有ポリアミド(B)の相対粘度は、1.3~4.0が好ましく、下限はより好ましくは1.6さらに好ましくは1.7、特に好ましくは1.8であり、上限はより好ましくは3.7、さらに好ましくは1.3.5、特に好ましくは3.0である。相対粘度が1.3以下では分子量

14

が小さすぎて、本発明のポリエステル組成物からなる成形体の機械的性質に劣ることがある。逆に相対粘度が4.0以上では、前記ポリアミドの重合に長時間を要し、ポリマーの劣化や好ましくない着色の原因となることがあるだけでなく、生産性が低下しコストアップ要因となる場合がある。

【0067】本発明に用いられるメタキシリレン基含有ポリアミド(B)のチップの形状は、シリンダー型、角型、球状または扁平な板状等の何れでもよい。その平均粒径は通常1.0~5mm、好ましくは1.2~4.5mm、さらに好ましくは1.5~4.0mmの範囲である。例えば、シリンダー型の場合は、長さは1.0~4mm、径は1.0~4mm程度であるのが実用的である。球状粒子の場合は、最大粒子径が平均粒子径の1.1~2.0倍、最小粒子径が平均粒子径の0.7倍以上であるのが実用的である。また、チップの重量は10~30mg/個の範囲が実用的である。

【0068】本発明に用いられるメタキシリレン基含有ポリアミド(B)の密度は、1.20~1.24g/cm³が好ましく、より好ましくは1.20g/cm³以上であり、1.23g/cm³以下である。

【0069】また、本発明に用いられるメタキシリレン基含有ポリアミド(B)の末端アミノ基濃度($\mu\text{mol/g}$)をAEG、またメタキシリレン基含有ポリアミドの末端カルボキシル基濃度($\mu\text{mol/g}$)をCEGとした場合、CEGに対するAEGの比(AEG/CEG)が、1.05以上であることが好ましい。メタキシリレン基含有ポリアミド中の末端カルボキシル基濃度に対する末端アミノ基濃度の比(AEG/CEG)が1.05より小さい場合は、本発明のポリエステル組成物から得られる中空成形体の風味保持性が乏しくなり、このようなポリエステル組成物は低フレーバー飲料用の容器の原材料としては実用性に乏しい場合がある。また、メタキシリレン基含有ポリアミド中の末端カルボキシル基濃度に対する末端アミノ基濃度の比(AEG/CEG)が2.0を超える場合は、得られた成形体の着色が激しくなり商品価値がなくなるので好ましくない。

【0070】本発明のポリエステル組成物を構成するポリエステル(A)とメタキシリレン基含有ポリアミド(B)との混合割合は、前記ポリエステル(A)100重量部に対して前記メタキシリレン基含有ポリアミド(B)0.01重量部~100重量部であることが好ましい。前記のポリエステル組成物からAA含有量が非常に少なく香味保持性に優れた成形体を得たい場合のメタキシリレン基含有ポリアミド(B)の添加量は、前記ポリエステル(A)100重量部に対して0.01~5重量部が好ましく、より好ましい下限は0.1重量部、さらに好ましい下限は0.5重量部であり、より好ましい上限は4重量部、さらに好ましい上限は3重量部である。

(9)

15

【0071】またガスバリア性が非常に優れ、かつ実用性を損なわない透明性を持ち、かつAA含有量が非常に少なく香味保持性に優れた成形体を得たい場合は、前記ポリエステル(A)100重量部に対して1~100重量部が好ましく、より好ましい下限は3重量部さらに好ましい下限は5重量部であり、より好ましい上限は60重量部、さらに好ましい上限は30重量部である。メタキシレン基含有ポリアミド(B)の混合量が、ポリエステル(A)100重量部に対して0.01重量部未満の場合は、得られた成形体のAA含有量が低減されず、成形体内容物の香味保持性が非常に悪くなることがある。また、メタキシレン基含有ポリアミド(B)の混合量が、ポリエステル(A)100重量部に対して100重量部を超える場合は、得られた成形体の透明性が非常に悪くことがあり、また成形体の機械的特性も低下することがある。

【0072】また本発明に用いられる、主たる繰返し単位がエチレンアリレートであるポリエステル(A)の環状エステル3量体の含有量は好ましくは0.50重量%以下、より好ましくは0.45重量%以下、さらに好ましくは0.40重量%以下である。本発明のポリエステル組成物から耐熱性の中空成形体等を成形する場合、環状エステル3量体の含有量が0.50重量%を超える含有量のポリエステルを使用する場合には、加熱処理条件によっては加熱金型表面へのオリゴマー付着が急激に増加し、得られた中空成形体等の透明性が非常に悪化することがある。特に、主たる繰返し単位がポリエチレンテレフタレートの場合は、環状エステル3量体が発生しやすく、これらの問題が顕著である。

【0073】また、本発明に用いられる、主たる繰返し単位がエチレンアリレートであるポリエステル(A)を290℃の温度で60分間溶融した時の環状エステル3量体の増加量が0.50重量%以下であることが望ましい。環状エステル3量体の増加量は好ましくは0.3重量%以下、より好ましくは0.1重量%以下であることが望ましい。290℃の温度で60分間溶融した時の環状エステル3量体の増加量が0.50重量%を越えるポリエステルを用いると、ポリエステル組成物を成形する際の樹脂溶融時に環状エステル3量体量が増加し、加熱処理条件によっては加熱金型表面へのオリゴマー付着が急激に増加し、得られた中空成形体等の透明性が非常に悪化することがある。なお、環状エステル3量体とは、ジカルボン酸とエチレングリコールとから構成される環状3量体のことであり、PETの場合はテレフタル酸とエチレングリコールからなる環状3量体である。

【0074】290℃の温度で60分間溶融した時の環状エステル3量体の増加量が0.50重量%以下である、本発明に用いられるポリエステル(A)は、熔融重縮合後や固相重縮合後に得られたポリエステルに残存する重縮合触媒を失活処理することにより製造することがで

16

きる。ポリエステル中の重縮合触媒を失活処理する方法としては、熔融重縮合後や固相重縮合後にポリエステルチップを水や水蒸気または水蒸気含有気体と接触処理する方法が挙げられる。

【0075】前記の目的を達成するためにポリエステルチップを水や水蒸気または水蒸気含有気体と接触処理する方法を次に述べる。熱水処理方法としては、水中に浸ける方法やシャワーでチップ上に水をかける方法等が挙げられる。処理時間としては5分~2日間、好ましくは10分~1日間、さらに好ましくは30分~10時間で、水の温度としては20~180℃、好ましくは40~150℃、さらに好ましくは50~120℃である。また処理方法は連続方式、バッチ方式のいずれであっても差し支えないが、工業的に行うためには連続方式の方が好ましい。

【0076】ポリエステルのチップをバッチ方式で水処理する場合は、サイロタイプの処理槽が挙げられる。すなわちバッチ方式でポリエステルのチップをサイロへ受け入れ水処理を行う。ポリエステルのチップを連続方式で水処理する場合は、塔型の処理槽に継続的又は間欠的にポリエステルのチップを上部より受け入れ、水処理させることができる。

【0077】またポリエステルのチップと水蒸気または水蒸気含有ガスを接触させて処理する場合は、50~150℃、好ましくは50~110℃の温度の水蒸気または水蒸気含有ガスあるいは水蒸気含有空気を好ましくは粒状ポリエチレンアリレート1kg当り、水蒸気として0.5g以上の量で供給させるか、または存在させて粒状ポリエチレンアリレートと水蒸気とを接触させる。この、ポリエステルのチップと水蒸気との接触は、通常10分間~2日間、好ましくは20分間~10時間行われる。

【0078】また処理方法は連続方式、バッチ方式のいずれであっても差し支えない。ポリエステルのチップをバッチ方式で水蒸気と接触処理をする場合は、サイロタイプの処理装置が挙げられる。すなわちポリエステルのチップをサイロへ受け入れ、バッチ方式で、水蒸気または水蒸気含有ガスを供給し接触処理を行なう。

【0079】ポリエステルのチップを連続的に水蒸気と接触処理する場合は塔型の処理装置に連続で粒状ポリエチレンアリレートを上部より受け入れ、並流あるいは向流で水蒸気を連続供給し水蒸気と接触処理させることができる。上記の如く、水又は水蒸気で処理した場合は、粒状ポリエチレンアリレートを必要に応じて振動篩機、シモンカーターなどの水切り装置で水切りし、コンベヤーによって次の乾燥工程へ移送する。

【0080】水又は水蒸気と接触処理したポリエステルのチップの乾燥は、通常用いられるポリエステルの乾燥処理を用いることができる。連続的に乾燥する方法としては、上部よりポリエステルのチップを供給し、下部よ

(10)

17

り乾燥ガスを通気するホッパー型の通気乾燥機が通常使用される。

【0081】バッチ方式で乾燥する乾燥機としては大気圧下で乾燥ガスを通気しながら乾燥してもよい。乾燥ガスとしては大気空気でも差し支えないが、ポリエステル加水分解や熱酸化分解による分子量低下を防止する点からは乾燥窒素、除湿空気が好ましい。

【0082】また、本発明に用いられる、主たる繰返し単位がエチレンアリレートであるポリエステル(A)は、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂からなる群から選ばれた少なくとも一種の樹脂0.1ppb~1000ppmを配合してなることを特徴とするポリエステルであることができる。本発明に用いられるポリエステル(A)中での前記のポリオレフィン樹脂等の配合割合は、0.1ppb~1000ppm、好ましくは0.3ppb~100ppm、より好ましくは0.5ppb~1ppm、さらに好ましくは0.5ppb~45ppbである。

【0083】配合量が0.1ppb未満の場合は、結晶化速度が非常におそくなり、中空成形体の口栓部の結晶化が不十分となるため、サイクルタイムを短くすると口栓部の収縮量が規定値範囲内におさまらないためキャッピング不良となることがあったり、また、耐熱性中空成形体を成形する延伸熱固定金型の汚れが激しく、透明な中空成形体を得ようとすると頻繁に金型掃除をしなければならないことがある。また1000ppmを超える場合は、結晶化速度が早くなり、中空成形体の口栓部の結晶化が過大となったり、このため口栓部の収縮収縮量が規定値範囲内におさまらないためキャッピング不良となり内容物の漏れが生じたり、また中空成形体用予備成形体が白化し、このため正常な延伸が不可能となることがある。また、シート状物の場合、1000ppmを超えると透明性が非常に悪くなり、また延伸性もわるくなって正常な延伸が不可能で、厚み斑の大きな、透明性の悪い延伸フィルムしか得られないことがある。

【0084】本発明に用いられるポリエステル(A)に配合されるポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、または α -オレフィン系樹脂が挙げられる。

【0085】本発明に用いられるポリエステル(A)に配合されるポリエチレン系樹脂としては、例えば、エチレンの単独重合体、エチレンと、プロピレン、ブテン-1、3-メチルブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1等の炭素数2~20程度の他の α -オレフィンや、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン等のビニル化合物との共重合体等が挙げられる。具体的には、例えば、低・中・高密度ポリエチレン等(分岐状又

18

は直鎖状)のエチレン単独重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-4-メチルペンテン-1共重合体、エチレン-ヘキセン-1共重合体、エチレン-オクテン-1共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体等のエチレン系樹脂が挙げられる。

【0086】また本発明に用いられるポリエステル(A)に配合されるポリプロピレン系樹脂としては、例えば、プロピレンの単独重合体、プロピレンと、エチレン、ブテン-1、3-メチルブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1等の炭素数2~20程度の他の α -オレフィンや、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン等のビニル化合物との共重合体等が挙げられる。具体的には、例えば、プロピレン単独重合体、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-エチレン-ブテン-1共重合体等のプロピレン系樹脂が挙げられる。

【0087】また本発明に用いられるポリエステル(A)に配合される α -オレフィン系樹脂としては、4-メチルペンテン-1等の炭素数2~8程度の α -オレフィンの単独重合体、それらの α -オレフィンと、エチレン、プロピレン、ブテン-1、3-メチルブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1等の炭素数2~20程度の他の α -オレフィンとの共重合体等が挙げられる。具体的には、例えば、ブテン-1単独重合体、4-メチルペンテン-1単独重合体、ブテン-1-エチレン共重合体、ブテン-1-プロピレン共重合体等のブテン-1系樹脂や4-メチルペンテン-1とC2~C18の α -オレフィンとの共重合体、等が挙げられる。

【0088】また、本発明に用いられるポリエステル(A)に配合されるポリアミド樹脂としては、例えば、ブチロラクタム、 δ -バレロラクタム、 ϵ -カプロラクタム、エナントラクタム、 ω -ラウロラクタム等のラクタムの重合体、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等のアミノカルボン酸の重合体、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、2,2,4-又は2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン、1,3-又は1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ビス(p-アミノシクロヘキシルメタン)等の脂環式ジアミン、m-又はp-キシリレンジアミン等の芳香族ジアミン等のジアミン単位と、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環

(11)

19

式ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸等のジカルボン酸単位との重縮合体、及びこれらの共重合体等が挙げられ、具体的には、例えば、ナイロン4、ナイロン6、ナイロン7、ナイロン8、ナイロン9、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン66、ナイロン69、ナイロン610、ナイロン611、ナイロン612、ナイロン6T、ナイロン6I、ナイロンMXD6、ナイロン6/66、ナイロン6/610、ナイロン6/12、ナイロン6/6T、ナイロン6I/6T等が挙げられる。

【0089】また、本発明に用いられるポリエステル(A)に配合されるポリアセタール樹脂としては、例えばポリアセタール単独重合体や共重合体等が挙げられる。ポリアセタール単独重合体としては、ASTM-D792の測定法により測定した密度が $1.40 \sim 1.42 \text{ g/cm}^3$ 、ASTMD-1238の測定法により、 190°C 、荷重 2160 g で測定したメルトフロー比(MFR)が $0.5 \sim 50 \text{ g/10分}$ の範囲のポリアセタールが好ましい。

【0090】また、ポリアセタール共重合体としては、ASTM-D792の測定法により測定した密度が $1.38 \sim 1.43 \text{ g/cm}^3$ 、ASTMD-1238の測定法により、 190°C 、荷重 2160 g で測定したメルトフロー比(MFR)が $0.4 \sim 50 \text{ g/10分}$ の範囲のポリアセタール共重合体等が好ましい。これらの共重合成分としては、エチレンオキサイドや環状エーテル等が挙げられる。

【0091】また、本発明に用いられるポリエステル(A)に配合されるポリブチレンテレフタレート樹脂としては、例えばテレフタル酸と1,4-ブタンジオールからなるポリブチレンテレフタレート単独重合体やこれにナフタレンジカルボン酸、ジエチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール等を共重合した共重合体等が挙げられる。

【0092】また、本発明において用いられる前記のポリオレフィン樹脂等を配合したポリエステルは、前記ポリエステルに前記のポリオレフィン等の樹脂を、その含有量が前記範囲となるように、直接に添加し溶融混練する方法、または、マスターバッチとして添加し溶融混練する方法等の慣用の方法によるほか、前記のポリオレフィン等の樹脂を、前記ポリエステルの製造段階、例えば、溶融重縮合時、溶融重縮合直後、予備結晶化直後、固相重合時、固相重合直後等のいずれかの段階、または、製造段階を終えてから成形段階に到るまでの間に粉粒体として直接に添加するか、或いは、ポリエステルチップの流動条件下に前記のポリオレフィン等の樹脂製の部材に接触させる等の方法で混入させた後、溶融混練する方法等によることもできる。

【0093】ここで、ポリエステルチップ状体を流動条件下に前記のポリオレフィン等の樹脂製の部材に接触さ

20

せる方法としては、前記のポリオレフィン等の樹脂製の部材が存在する空間内で、ポリエステルチップを該部材に衝突接触させることが好ましく、具体的には、例えば、ポリエステルの溶融重縮合直後、予備結晶化直後、固相重合直後等の製造工程時、また、ポリエステルチップの製品としての輸送段階等での輸送容器充填・排出時、また、ポリエステルチップの成形段階での成形機投入時、等における気力輸送配管、重力輸送配管、サイロ、マグネットキャッチャーのマグネット部等の一部を前記のポリオレフィン等の樹脂製とするか、または、前記のポリオレフィン等の樹脂をライニングするとか、或いは前記移送経路内に棒状又は網状体等の前記のポリオレフィン等の樹脂製部材を設置する等して、ポリエステルチップを移送する方法が挙げられる。ポリエステルチップの前記部材との接触時間は、通常、 $0.01 \text{ 秒} \sim$ 数分程度の極短時間であるが、ポリエステルに前記のポリオレフィン等の樹脂を微量混入させることができる。

【0094】また、本発明に用いられる、主たる繰返し単位がエチレンアリレートであるポリエステル(A)のアセトアルデヒド含有量は 50 ppm 以下、好ましくは 30 ppm 以下、より好ましくは 10 ppm 以下、であることが望ましい。特に、本発明のポリエステル組成物が、ミネラルウオータ等の低フレーバー飲料用の容器の材料として用いられる場合には、ポリエステル(A)のアセトアルデヒド含有量は 8 ppm 以下、好ましくは 5 ppm 以下、より好ましくは 4 ppm 以下であることが望ましい。アセトアルデヒド含有量が 50 ppm を超える場合は、このポリエステルから成形された成形体等の内容物の香味保持性の効果が悪くなる。

【0095】また本発明に用いられる、主たる繰返し単位がエチレンアリレートであるポリエステル(A)中に共重合されたジエチレングリコール量は前記ポリエステル(A)を構成するグリコール成分の下限は好ましくは $1.0 \text{ モル}\%$ 、より好ましくは $1.3 \text{ モル}\%$ 、さらに好ましくは $1.5 \text{ モル}\%$ であり、上限は好ましくは $5.0 \text{ モル}\%$ 、より好ましくは $4.5 \text{ モル}\%$ 、さらに好ましくは $4.0 \text{ モル}\%$ である。ジエチレングリコール量が $5.0 \text{ モル}\%$ を越える場合は、熱安定性が悪くなり、成型時に分子量低下が大きくなったり、またアセトアルデヒド含有量やホルムアルデヒド含有量の増加量が大きくなることがあり好ましくない。またジエチレングリコール含有量が $1.0 \text{ モル}\%$ 未満の場合は、得られた成形体の透明性が悪くなることもある。

【0096】本発明のポリエステル組成物は、従来公知の方法により前記のポリエステル(A)と前記のポリアミド(B)を混合して得ることができる。例えば、前記のポリアミドチップと前記のポリエステルチップとをタンブラー、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー等でドライブレンドしたもの、さらにドライブレンドした混合物を一軸押出機、二軸押出機、ニーダー等で1回以上溶

(12)

21

融混合したもの、さらには必要に応じて熔融混合物を高真空下または不活性ガス雰囲気下で固相重合したものが挙げられる。

【0097】本発明のポリエステル組成物に飽和脂肪酸モノアミド、不飽和脂肪酸モノアミド、飽和脂肪酸ビスアミド、不飽和脂肪酸ビスアミド等を同時に併用することも可能である。

【0098】飽和脂肪酸モノアミドの例としては、ラウリン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘン酸アミド等が挙げられる。不飽和脂肪酸モノアミドの例としては、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド等が挙げられる。飽和脂肪酸ビスアミドの例としては、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスベヘン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビスベヘン酸アミド等が挙げられる。また、不飽和脂肪酸ビスアミドの例としては、エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド等が挙げられる。好ましいアミド系化合物は、飽和脂肪酸ビスアミド、不飽和脂肪酸ビスアミド等である。このようなアミド化合物の配合量は、10ppb \sim 1 \times 10⁵ppmの範囲であることが好ましい。

【0099】また炭素数8 \sim 33の脂肪族モノカルボン酸の金属塩化合物、例えばナフテン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、モンタン酸、メリシン酸、オレイン酸、リノール酸等の飽和及び不飽和脂肪酸のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、及びコバルト塩等を同時に併用することも可能である。これらの化合物の配合量は、10ppb \sim 300ppmの範囲であることが好ましい。

【0100】本発明のポリエステル組成物には、必要に応じて他の添加剤、例えば、公知の紫外線吸収剤、酸化防止剤、酸素吸収剤、酸素捕獲剤、外部より添加する滑剤や反応中に内部析出させた滑剤、離型剤、核剤、安定剤、帯電防止剤、顔料などの各種の添加剤を配合してもよい。また、紫外線遮断性樹脂、耐熱性樹脂、使用済みポリエチレンアリレートボトルからの回収品等を適当な割合で混合することも可能である。

【0101】また、本発明のポリエステル組成物をフィルム用途に使用する場合には、滑り性、巻き性、耐ブロッキング性などのハンドリング性を改善するために、ポリエステル組成物中に炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、リン酸リチウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム等の無機粒子、磷酸カルシウムやカルシウム、バリウム、亜鉛、マンガ、マグネシウム等のテレフタル酸塩等の有機塩粒子やジビニルベンゼン、スチレン、アクリ

22

ル酸、メタクリル酸、アクリル酸またはメタクリル酸のビニル系モノマーの単独または共重合体等の架橋高分子粒子などの不活性粒子を含有させることが出来る。

【0102】本発明のポリエステル組成物は、一般的に用いられる熔融成形法を用いてフィルム、シート、容器、その他の包装材料を成形することができる。本発明のポリエステル組成物からなるシート状物は、それ自体公知の手段にて製造することができる。例えば、押出機とダイを備えた一般的なシート成形機を用いて製造することができる。またこのシート状物は、圧空成形、真空成形によりカップ状やトレイ状に成形することもできる。

【0103】延伸フィルムを製造するに当たっては、延伸温度は通常は80 \sim 130℃である。延伸は一軸でも二軸でもよいが、好ましくはフィルム実用物性の点から二軸延伸である。延伸倍率は一軸の場合であれば通常1.1 \sim 10倍、好ましくは1.5 \sim 8倍の範囲で行い、二軸延伸であれば縦方向および横方向ともそれぞれ通常1.1 \sim 8倍、好ましくは1.5 \sim 5倍の範囲で行えばよい。また、縦方向倍率/横方向倍率は通常0.5 \sim 2、好ましくは0.7 \sim 1.3である。得られた延伸フィルムは、さらに熱固定して、耐熱性、機械的強度を改善することもできる。熱固定は通常緊張下、120℃ \sim 240℃、好ましくは150 \sim 230℃で、通常数秒 \sim 数時間、好ましくは数秒 \sim 数分間行われる。

【0104】中空成形体を製造するにあたっては、本発明のPETから成形したプリフォームを延伸ブロー成形してなるもので、従来PETのブロー成形で用いられている装置を用いることができる。具体的には例えば、射出成形または押出成形で一旦プリフォームを成形し、そのままあるいは口栓部、底部を加工後、それを再加熱し、ホットバリソン法あるいはコールドバリソン法などの二軸延伸ブロー成形法が適用される。この場合の成形温度、具体的には成形機のシリンダー各部およびノズルの温度は通常260 \sim 290℃の範囲である。延伸温度は通常70 \sim 120℃、好ましくは90 \sim 110℃で、延伸倍率は通常縦方向に1.5 \sim 3.5倍、円周方向に2 \sim 5倍の範囲で行えばよい。得られた中空成形体は、そのまま使用できるが、特に果汁飲料、ウーロン茶などのように熱充填を必要とする飲料の場合には一般的に、さらにブロー金型内で熱固定処理を行い、耐熱性を付与して使用される。熱固定は通常、圧空などによる緊張下、100 \sim 200℃、好ましくは120 \sim 180℃で、数秒 \sim 数時間、好ましくは数秒 \sim 数分間行われる。

【0105】また、口栓部に耐熱性を付与するために、射出成形または押出成形により得られたプリフォームの口栓部を遠赤外線や近赤外線ヒータ設置オープン内で結晶化させたり、あるいはボトル成形後に口栓部を前記のヒータで結晶化させる。

【0106】また、本発明のポリエステル組成物は、積

(13)

23

層成形体や積層フィルム等の一構成層としても用いることが出来る。特に、PETとの積層体の形で容器等の製造に使用される。積層成形体の例としては、本発明のポリエステル組成物からなる外層とPET内層との二層から構成される二層構造あるいは本発明のポリエステル組成物からなる内層とPET外層との二層から構成される二層構造の成形体、本発明のポリエステル組成物を含む中間層とPETの外層および最内層から構成される三層構造あるいは本発明のポリエステル組成物を含む外層および最内層とPETの中間層から構成される三層構造の成形体、本発明のポリエステル組成物を含む中間層とPETの最内層、中心層および最内層から構成される五層構造の成形体等が挙げられる。PET層には、他のガスバリアー性樹脂、紫外線遮断性樹脂、耐熱性樹脂、使用済みポリエチレンアリレートボトルからの回収品等を適当な割合で混合使用することができる。

【0107】また、その他の積層成形体の例としては、ポリオレフィン等のポリエステル以外の樹脂との積層成形体、紙や金属板等の異種の基材との積層成形体が挙げられる。前記の積層成形体の厚み及び各層の厚みには特に制限は無い。また前記の積層成形体は、シート状物、フィルム状物、板状物、中空体、容器等、種々の形状で使用可能である。

【0108】前記の積層体の製造は、樹脂層の種類に対応した数の押出機と多層多種ダイスを使用して共押出しにより行うこともできるし、また樹脂層の種類に対応した数の射出機と共射出ランナーおよび射出型を使用して共射出により行うこともできる。本発明のポリエステル組成物は、中空成形体、トレイ、二軸延伸フィルム等の包装材、金属缶被覆用フィルム等として好ましく用いることが出来る。また、本発明の組成物は、電子レンジおよび/またはオーブンレンジ等で食品を調理したり、あるいは冷凍食品を加熱するためのトレイ状容器の用途にも用いることができる。この場合は、ポリエステル組成物からのシート状物をトレイ形状に成形後、熱結晶化させて耐熱性を向上させる。なお、本発明における、主な特性値の測定法を以下に説明する。

【0109】

【実施例】以下本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定させるものではない。なお、本明細書中における主な特性値の測定法を以下に説明する。

【0110】(評価方法)

(1)ポリエステルの極限粘度 (IV)

1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン/フェノール

(2:3重量比)混合溶媒中30℃での溶液粘度から求めた。

【0111】(2)ポリエステル中に共重合されたジエチレングリコール含有量 (以下「DEG含有量」という)

24

メタノールにより分解し、ガスクロマトグラフィーによりDEG量を定量し、全グリコール成分に対する割合 (モル%)で表した。

【0112】(3)ポリエステルの環状エステル3量体の含有量 (以下「CT含有量」という)

試料300mgをヘキサフルオロイソプロパノール/クロロフォルム混合液 (容量比=2/3) 3mlに溶解し、さらにクロロフォルム30mlを加えて希釈する。これにメタノール15mlを加えてポリマーを沈殿させた後、濾過する。濾液を蒸発乾固し、ジメチルフォルムアミド10mlで定容とし、高速液体クロマトグラフ法により環状エステル3量体を定量した。

【0113】(4)ポリエステルのアセトアルデヒド含有量 (以下「AA含有量」という)、ホルムアルデヒド (以下「FA含有量」という)。

試料/蒸留水=1グラム/2ccを窒素置換したガラスアンプルに入れた上部を溶封し、160℃で2時間抽出処理を行い、冷却後抽出液中のアセトアルデヒドおよびホルムアルデヒドを高感度ガスクロマトグラフィーで測定し、濃度をppmで表示した。なお、試料がボトルの場合はボトル胴部を切り取り、約3mm角に切ったものを用いた。

【0114】(5)ポリエステルの熔融時の環状エステル3量体増加量 (ΔCT 量)

乾燥したポリエステルチップ3gをガラス製試験管に入れ、窒素雰囲気下で290℃のオイルバスに60分浸漬させ溶融させる。溶融時の環状エステル3量体増加量は、次式により求める。

溶融時の環状エステル3量体増加量 (重量%) = 溶融後の環状エステル3量体含有量 (重量%) - 溶融前の環状エステル3量体含有量 (重量%)

【0115】(6)メタキシリレン基含有ポリアミドの相対粘度 (Rv)

試料0.25gを96%硫酸25mlに溶解し、この溶液10mlをオストワルド粘度管にて20℃で測定、下式より求めた。

$$Rv = t / t_0$$

t_0 : 溶媒の落下秒数

t : 試料溶液の落下秒数

【0116】(7)メタキシリレン基含有ポリアミド中のリン原子含有量 (ppm)

試料を炭酸ソーダ共存下において乾式灰化分解するか、硫酸・硝酸・過塩素酸系または硫酸・過酸化水素水系において湿式分解し、リンを正リン酸とする。ついで、1mol/L硫酸溶液中においてモリブデン酸塩を反応させてリンモリブデン酸とし、これを硫酸ヒドラジンで還元して生ずるヘテロポリ青の830nmの吸光度を吸光度計 (島津UV-150-02) で測定して、比色定量する。

【0117】(8)メタキシリレン基含有ポリアミドのゲル化時間

50

(14)

25

内容量約20mlの枝付き試験管に100℃で24時間減圧乾燥したメタキシリレン基含有ポリアミド3gを入れ、減圧窒素置換を3回行った後、30ml/分の窒素ガスを流しながら、260℃恒温のオイルバス中に浸漬し所定時間加熱を行った。加熱処理したレジン0.25gを96%硫酸25mlに室温下16時間溶解した時、不溶分を視認するまでに要した時間。

【0118】(9) ファインの含有量の測定

樹脂約0.5kgを、JIS-Z8801による呼び寸法1.7mmの金網をはった篩(直径30cm)の上に乗せ、テラオカ社製揺動型篩い振とう機SNF-7で1800rpmで1分間篩った。この操作を繰り返し、樹脂を合計20kg篩った。篩の下にふるい落とされたファインは、イオン交換水で洗浄し岩城硝子社製G1ガラスフィルターで濾過して集めた。これらをガラスフィルターごと乾燥器内で100℃で2時間乾燥後、冷却して秤量した。再度、イオン交換水で洗浄、乾燥の同一操作を繰り返し、恒量になったことを確認し、この重量からガラスフィルターの重量を引き、ファイン重量を求めた。ファイン含有量は、ファイン重量/篩いにかけて全樹脂重量、である。

【0119】(10) 金型汚れの評価

窒素ガスを用いた乾燥機で乾燥したポリエステル の所定量および窒素ガスを用いた乾燥機で乾燥したメタキシリレン基含有ポリアミドチップの所定量を用いて、各機製作所製M-150C(DM)射出成型機により樹脂温度285℃でプリフォームを成形した。このプリフォームの口栓部を自家製の口栓部結晶化装置で加熱結晶化させた後、コーポプラスト社製LB-01E延伸ブロー成型機を用いて二軸延伸ブロー成形し、引き続き約145℃に設定した金型内で熱固定し、1000ccの中空成形体を得た。同様の条件で2000本の中空成形体を連続的に延伸ブロー成形し、その前後における金型表面の状態を目視で観察し、下記のように評価した。

- : 連続成形試験の前後において変化なし
- △ : 連続成形試験後にかなり付着物あり
- × : 連続成形試験後に付着物が非常に多い

【0120】(11) 中空成形体の透明性

(10)の成形後に得られた中空成形体の外観を目視で観察し、下記のように評価した。短期透明性は10本成形後、連続成形透明性は2000本後で評価した。

- ◎ : 透明である
- : 実用的な範囲で透明であり、未溶融物等の異物は見られない
- △ : 実用的な範囲で透明であるが、未溶融物等の異物が認められる。
- × : 透明性に劣る、着色が認められる、又は透明性に劣りかつ未溶融物が見られる

【0121】(12) 官能試験

上記の中空成形体に沸騰した蒸留水を入れ密栓後30分

26

保持し、室温へ冷却し室温で1ヶ月間放置し、開栓後風味、臭いなどの試験を行った。比較用のブランクとして、蒸留水を使用。官能試験は10人のパネラーにより次の基準により実施し、平均値で比較した。

(評価基準)

- 0 : 異味、臭いを感じない
- 1 : ブランクとの差をわずかに感じる
- 2 : ブランクとの差を感じる
- 3 : ブランクとのかなりの差を感じる
- 4 : ブランクとの非常に大きな差を感じる

【0122】(13) 酸素透過量(cc/容器1本・24hr・atm)

Modern Controls社製酸素透過量測定器OX-TRAN 100により、1000ccのボトル1本当たりの透過量として20℃、0%RHで測定した。

【0123】(実施例および比較例に使用したポリエチレンテレフタレート(PET))試験に用いたPET

(Ge残存量=約40ppm、リン残存量=約33ppm)の特性を表1に示す。これらは、すべて連続熔融重縮合-固相重合装置で重合したものである。PET

(a)は、固相重合後イオン交換水中で約90℃で3時間、熱水処理したものである。なお、PET(a)~PET(b)のDEG含有量はすべて約2.7モル%、ファイン含有量はすべて約30ppm以下であった。

【0124】

【表1】

	IV(dl/g)	AA含有量 (ppm)	CT含有量 (重量%)	△CT量 (重量%)
PET(a)	0.74	2.4	0.31	0.04
PET(b)	0.74	3.4	0.40	0.42

【0125】(実施例および比較例に使用したメタキシリレン基含有ポリアミド(Ny-MXD6))試験に使用したNy-MXD6(c)~Ny-MXD6(f)の特性を表2に示す。Ny-MXD6(c)は、重合釜中でメタキシリレンジアミン-アジピン酸塩の水溶液を加圧下および常圧下に加熱して重縮合する回分式方法により得たものである。また、リン原子含有化合物として、次亜リン酸ナトリウムを、アルカリ化合物として水酸化ナトリウムを重合前に添加した。ナトリウム量としては次亜リン酸ナトリウムと水酸化ナトリウムのナトリウム原子の合計量としてリン原子の3.8倍モルになるようにした。Ny-MXD6(d)は、重合釜中、常圧下でメタキシリレンジアミンとアジピン酸を加熱して重縮合させる方法により得たものである。また、リン原子含有化合物として、次亜リン酸ナトリウムを、アルカリ化合物として水酸化ナトリウムを重合前に添加した。ナトリウム量としては次亜リン酸ナトリウムと水酸化ナトリウムのナトリウム原子の合計量としてリン原子の3.2倍モルになるようにした。Ny-MXD6(e)は、Ny-MXD6(c)と同様の重合方法により得たものであ

(15)

27

る。また、リン原子含有化合物として、次亜リン酸ナトリウムを、アルカリ化合物として水酸化ナトリウムを重合前に添加した。ナトリウム量としては次亜リン酸ナトリウムと水酸化ナトリウムのナトリウム原子の合計量としてリン原子の3.0倍モルになるようにした。Ny-MXD6(f)も、Ny-MXD6(c)と同様の重合方法により得たものである。リン原子含有化合物、およびアルカリ化合物は添加しなかった。

【0126】

【表2】

	Rv	リン残存量 (ppm)	ゲル化時間 (hrs)
Ny-MXD6(c)	2.10	197	7.0
Ny-MXD6(d)	2.10	30	5.0
Ny-MXD6(e)	2.10	420	6.0
Ny-MXD6(f)	2.10	0	1.5

28

【0127】(実施例1)PET(a)100重量部に対してNy-MXD6(c)2重量部を用いて、評価方法(10)の方法により中空成形体を成形し、また金型汚れ評価も行った。得られた中空成形体の特性及び金型汚れ評価結果を表3に示す。中空成形体のAA含有量は8ppm、FA含有量は3ppm、官能試験評価は0.7、外観は実用的な範囲で透明であり、また金型汚れは認められなかった。

【0128】(実施例2-5、比較例1-5)実施例1と同様にして、成形体を成形し、各種評価を行った。結果を表3に示す。

【0129】

【表3】

	PET (重量部)		NY-MXD6 (重量部)		中空成形体特性				
					AA含有量/ FA含有量 (ppm)	透明性 短期/ 連続成形	官能 試験	酸素透過量 (cc/容器1本・ 24hr・atm)	金型 汚れ
実施例1	(a)	100	(c)	2	8/3	○/○	0.7	—	○
実施例2	(a)	100	(d)	2	7/3	○/○	0.7	—	○
実施例3	(a)	100	(c)	20	7/2	○/○	0.6	0.20	○
実施例4	(a)	100	(d)	20	7/2	○/○	0.8	0.21	○
実施例5	(b)	100	(c)	2	9/4	○/×	1.6	—	△
比較例1	(a)	100	(e)	2	10/6	×/×	0.8	—	○
比較例2	(a)	100	(f)	2	9/4	×/×	0.7	—	○
比較例3	(a)	100	(e)	20	8/5	×/×	0.7	0.20	○
比較例4	(b)	100	(e)	2	10/5	×/×	2.2	—	△
比較例5	(b)	100	—	—	28/12	◎/×	2.5	0.57	△

【0130】

【発明の効果】本発明のポリエステル組成物によれば、透明性が優れ、かつアセトアルデヒド増加量、ホルムアルデヒド増加量が低く、さらには香味保持性および/ま

たはガスバリアー性に優れており、また耐熱寸法安定性に優れた中空成形体や成形後の寸法安定性に優れたシート状物および延伸フィルムが得られる。

フロントページの続き

(72) 発明者 伊藤 誠
福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡績株式会社つるが工場内
(72) 発明者 吉田 秀和
大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号
東洋紡績株式会社本社内

Fターム(参考) 4F071 AA45 AA54 AF08 AF30 AH05
BA01 BB05 BB06 BB07 BC01
BC04
4I002 BB003 CB003 CF041 CF053
CL002 EW036 EW126 EW136
FD206 GG00